

# N-TYPE THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT FOR HIGH TEMPERATURE HAVING HIGH ELECTRIC CONDUCTIVITY, AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE USING IT

**Publication number:** JP2002118296

**Publication date:** 2002-04-19

**Inventor:** YAMADA AKIFUMI; YOSHINAGA TERUMASA

**Applicant:** UNITIKA LTD

**Classification:**

- international: C04B35/453; H01L35/22; H01L35/32; H01L35/34;  
H02N11/00; C04B35/01; H01L35/00; H01L35/12;  
H01L35/32; H02N11/00; (IPC1-7): H01L35/22;  
C04B35/453; H01L35/32; H01L35/34; H02N11/00

- european:

**Application number:** JP20000306234 20001005

**Priority number(s):** JP20000306234 20001005

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2002118296**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-temperature n-type thermoelectric conversion element and a thermoelectric conversion module using it at low cost and with no toxic property while used at high temperature, having a high electric conductivity. **SOLUTION:** The high-temperature n-type thermoelectric conversion element is provided where the material powder whose base material is a metal oxide is molded and sintered. The material powder whose base material is the metal oxide is a metal oxide powder in which impurity is doped.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-118296

(P 2002-118296 A)

(43) 公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(51) Int. C.I. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 01 L	35/22	H 01 L	35/22
C 04 B	35/453		4G030
H 01 L	35/32		A
	35/34		35/34
H 02 N	11/00	H 02 N	11/00
H 02 N	11/00	C 04 B	35/00
審査請求 未請求 請求項の数 2	O L		(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-306234 (P2000-306234)

(22) 出願日 平成12年10月5日 (2000. 10. 5)

(71) 出願人 000004503  
ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地  
(72) 発明者 山田 昌文  
京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内  
(72) 発明者 吉永 輝政  
京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内  
F ターム(参考) 4G030 AA32 AA63 BA02 GA01 GA23  
GA27

(54) 【発明の名称】高い電気伝導率を有する高温用 n 型熱電変換素子及びそれを用いた熱電変換モジュール

(57) 【要約】

【課題】 安価で無害かつ高温で使用できる高い電気伝導率を有する高温用 n 型熱電変換素子及びそれを用いた熱電変換モジュールを提供する。

【解決手段】 金属酸化物を母材とする材料粉を成形、焼成してなる高温用 n 型熱電変換素子であって、前記金属酸化物を母材とする材料粉が予め不純物をドープした金属酸化物粉であることを特徴とする高い電気伝導率を有する高温用 n 型熱電変換素子。

置換した熱電変換素子の研究が熱心に行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれまでには、母材となる金属酸化物の金属の一部を他の元素で置換した熱電変換素子を得る手段として、金属酸化物もしくは前記金属酸化物になりうる前記金属含有化合物の粉と、不純物になりうる金属を含む化合物の粉とをボールミルなどで混合した後、成形、焼結するという方法を用いていたために、混ざり斑ができる、その結果高抵抗化合物が混成し、電気伝導率を低減させるために性能指数が小さくなるという問題があった。またそのような高抵抗化合物が素子の所々に存在するため、均一な性能を持った熱電変換素子を再現性よく得ることが困難であった。

- 10 【0008】
- 【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、予め不純物をドープした金属酸化物粉を原料として用いることにより、再現性よく高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子を製造できることを見出すとともに、前記高温用n型熱電変換素子を用いることにより、高性能の高温用熱電変換モジュールを構成できることも見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、金属酸化物粉を成形、焼成してなる高温用n型熱電変換素子であって、前記金属酸化物粉が予め不純物をドープした金属酸化物粉であることを特徴とする高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子を要旨とするものである。

【0010】

- 【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる母材となる金属酸化物粉とは、耐熱性に優れ、単体で大きなゼーベック係数を有する金属酸化物であり、そのような金属酸化物としては酸化亜鉛が挙げられる。

【0011】本発明で用いられる不純物は、過剰の伝導電子を供給するものであり、ドープすることで伝導電子密度が純粋な金属酸化物よりも高くなるような効果を示さなければならない。例えば、母材となる金属酸化物に酸化亜鉛を用いた場合、酸化亜鉛にドープする不純物は、13族の典型金属であり、そのような13族の典型金属としては、アルミニウム、ガリウムまたはインジウムが挙げられる。中でも不純物としてアルミニウムをドープした酸化亜鉛粉は、より大きな電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子を得るのに有効である。本発明により、電気伝導率が1000S/cm以上の高温用n型熱電変換素子が得られる。

【0012】本発明で用いられる予め不純物をドープした金属酸化物粉は、平均粒径が1000nm以下の金属酸化物粉をいい、好ましくは100nm以下の超微粒子粉末である。ここでの粒径は、透過電子顕微鏡で観察された200個以上の粒子の体積平均粒径である。粒子が

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物粉を成形、焼成してなる高温用n型熱電変換素子であって、前記金属酸化物粉が予め不純物をドープした金属酸化物粉であることを特徴とする高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子。

【請求項2】 請求項1に記載の高温用n型熱電変換素子をp型熱電変換素子と電気的に直列に接合してなる熱電変換素子対を1対もしくは複数対有する高温用熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱発電に使用する熱電変換モジュールを構成する熱電変換素子に関するものであり、さらに詳しくは、高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子及び前記高温用n型熱電変換素子を用いた高温域において使用可能な熱電変換モジュールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゼーベック効果を利用し熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールは、排熱エネルギーを電気エネルギーへ変換することが可能であるため、環境問題を考慮した省エネルギー技術として注目されている。

【0003】ゼーベック効果を利用した発電に利用する熱電変換素子の性能は、以下の式で表される性能指数Zが大きいほど高くなるので、ゼーベック係数と電気伝導率が大きく、熱伝導率が小さいものほど優れた素子と言える。

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$$

(ただし、 $\alpha$ ：ゼーベック係数、 $\sigma$ ：電気伝導率、 $\kappa$ ：熱伝導率)

【0004】熱電変換モジュールより得られる熱起電力は、原理的にモジュール両端に加わる熱源の温度差によって決定される。そこでより大きな熱起電力を得る方法として、高温側の熱源温度を高くし温度差を大きくする方法が考えられる。

【0005】高い熱電能を有する熱電変換素子としては、シリコン・ゲルマニウム系素子、鉛・テルル系素子、ビスマス・テルル系素子等の金属系熱電変換素子があるが、これら金属系熱電変換素子の成分元素は埋蔵量が少ないため高価であるうえ、毒性を有するものもあることから環境保護の面で好ましくない。さらに、これらの成分元素の融点は低く、高温領域で使用するためには酸化及び成分元素の蒸発を防ぐため表面にコーティングなどの処理を必要とする。

【0006】このような処理なしに大気中高温で使用できる熱電変換素子として金属酸化物系熱電変換素子が注目されており、特に、高温用n型熱電変換素子としては酸化亜鉛を母材とし、その亜鉛の一部をアルミニウムで

小さいことが望ましい理由には、熱電変換素子の熱伝導率の低減化効果が挙げられる。超微粒子を用いることにより結晶粒界面を増加させてより多くのフォノン散乱を起こさせることで熱伝導率の低減化が期待できる。結晶粒界面を増大させるためには微細な結晶粒径を持つ素子を作成することが必要であり、それには予め粒径の小さい超微粒子を用いることが有効と考えられる。

【0013】金属酸化物に不純物をドープする方法は特に限定されないが、例えば、焼成法やイオン注入法などが挙げられる。何れの方法を用いてもよいが、不純物は確実に母材である金属酸化物中にドープされていなければならず、X線構造解析等の結果から母材である金属酸化物の結晶構造が保持されていることが確認されたものでなければならない。

【0014】本発明において、不純物としてドープした金属酸化物中の不純物含有量は母材および不純物の特性によって異なるが、例えば母材に酸化亜鉛、不純物に13族の典型金属を用いた場合、酸化亜鉛中の不純物含有量は0.5～5.0モル%が好ましく、さらに好ましくは1.5～3.0モル%である。不純物含有量が0.5モル%未満では電気伝導率が低く、充分な出力因子を得ることができない。ドープ量が多いほど電気伝導率は高くなり、より高い熱電能を得ることができるが、5.0モル%を超えると不純物のドープ限界量を超え、高抵抗化合物が生じるという問題が生じる。

【0015】本発明の高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子は、予め不純物をドープした金属酸化物粉を成形、焼結することにより得ることができる。成形、焼結工程は、加圧成形後焼結する方法も用いることができるが、加圧しながら焼結する方法を用いることが望ましい。

【0016】加圧しながら焼結する方法としては、ホットプレス焼結法、熱間等方圧焼結法、放電プラズマ焼結法などの何れの方法も用いることができる。

【0017】例えば放電プラズマ焼結法において不純物ドープ酸化亜鉛粉を焼結する場合、焼結温度は900～1100℃が好ましい。900℃未満では充分な焼結が行われない。一方1100℃を超えると成分元素の蒸発が激しくなり著しくゼーベック係数が小さくなるため好ましくない。焼結時間は5分以下が好ましく、さらに好ましくは3分以下である。焼結時間が長くなると成分元素の蒸発が起こるためにゼーベック係数が小さくなり、さらに原料粉の粒成長が起こるために熱伝導率が大きくなるため結果として性能指数が小さくなる。

【0018】成形・焼結工程には様々な手法を用いることが可能であるが、本発明で用いる原料粉は予め不純物がドープされているので、焼結時間は短時間で充分であり、例えばアルミニウムを予めドープした酸化亜鉛粉を焼結する場合、焼結時間が長くなるほど成分元素の蒸発が起こるためにゼーベック係数が小さくなるとともに、さ

らには原料粉の粒成長が起こるため熱伝導率が大きくなるため性能指数が小さくなる。また電気炉を用い、長時間焼結を行った実験からは高抵抗化合物であるZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の生成が確認されたことから、極短時間で焼結ができる、高抵抗化合物の生成及び粒成長を抑制することができる放電プラズマ焼結を用いることが好ましい。

【0019】本発明により得られた高い電気伝導率を有する高温用n型熱電変換素子は、高温での使用が可能であり、かつ幅広い温度領域において有効な熱電特性を示すので、熱を効率的に電気エネルギーに変換することができる。

【0020】本発明の高温用n型熱電変換素子は、熱電変換モジュールの構成材料として使用することができる。

【0021】本発明の高温用熱電変換モジュールは、本発明の高温用n型熱電変換素子をp型熱電変換素子と電気的に直列に接合してなる熱電変換素子対を1対もしくは複数対有する。

【0022】以下、本発明の高温用熱電変換モジュールの実施形態を図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明による熱電変換モジュールの側面図である。本発明の熱電変換モジュール1は、前記高温用n型熱電変換素子2を複合金属酸化物からなるp型熱電変換素子3と電極4a、4bを介して電気的に直列に接合されてなる1対もしくは複数対の熱電変換素子対5によって構成される。

【0023】また、熱電変換モジュールに接する外部熱源が金属であったり、熱源周囲のケーシングが金属でモジュールと接触するような場合等、モジュールを外部より絶縁する必要がある場合には、図2に示すように、熱電変換モジュール1を絶縁部材6、7によって外部と絶縁した構成とすることができる。図2(a)はモジュール片面のみ絶縁部材6により外部と絶縁された状態を示しており、図2(b)はモジュール両面を絶縁部材6、7により絶縁した状態を示している。

【0024】熱電変換モジュール1を構成するp型熱電変換素子3として使用可能な複合金属酸化物は特に限定されないが、例えば、La、Cr及びSrとCo及び/またはNiを含む4種以上の金属を組み合わせた複合金属酸化物、すなわち、La、Cr、Sr及びCoからなる複合金属酸化物、La、Cr、Sr及びNiからなる複合金属酸化物、La、Cr、Sr、Co及びNiからなる複合金属酸化物や各種コバルト酸化物、すなわち、Na及び/またはLi及び/またはCaなどを含むコバルト酸化物が挙げられる。

【0025】上記n型およびp型熱電変換素子の形状は、立方体状、直方体状または円柱状などいずれの形状であってもよいが、電極4a、4bと素子との接合やモジュール内の素子密度を考慮すると、表面が平坦である立方体状もしくは直方体状が好ましく、さらに素子上下面

の電極の接合を充分に行うためには、それぞれの素子高さが同じであることが好ましい。

【0026】熱電変換素子2、3と電極4a、4bとの接合の良否によって、熱電特性も少なからず影響を受ける。素子と電極間に良好な電気的接合が保つために、電極と接合する素子表面に金属膜を介在させることで、モジュールの内部抵抗を低くすることができます。金属膜の形成方法は、メッキ法や蒸着法、スパッタリング法によって形成されるほか、金属ペーストを塗布した後乾燥させることで金属膜を形成する方法や、熱電変換素子2、3と電極4a、4bとの接合面間に金属箔を介在させて固定する方法も可能である。

【0027】この時、電極4a、4bの材料としては、モジュールの使用温度が高温であるので、耐熱性、耐食性に優れ、特に融点が1000℃以上の材料が好ましく、さらにモジュールの熱電特性を低下させないために、電気伝導率が大きく、熱伝導率の大きい材料であることがより好ましい。さらに、モジュールは大気中にて使用されることから、電極材料として酸化しにくいものが好ましく、電極表面に、メッキ、蒸着、スパッタリングまたは金属ペーストによって、耐酸化性の強い金属層を形成したもののが好ましい。

【0028】また、絶縁部材を用いる場合においては、絶縁部材表面に、メッキ、蒸着、スパッタリングまたは金属ペーストによって所定の位置に電極層を形成し、これに熱電変換素子を接合して配列することにより、熱電変換モジュールを構成することも可能である。

【0029】なお、熱電変換モジュール1を高温熱源と冷却源の間に配設した場合、温度差が非常に大きい時には、モジュールの冷却源側は比較的低温となるので、冷却源側の電極材料として融点が比較的低い材料を用いることも可能である。

【0030】熱電変換モジュールを外部熱源等から絶縁するための絶縁部材としては、耐熱性、絶縁性に優れたセラミック材料が好ましく、熱伝導率が大きい材料がより好ましい。またセラミック材料の他に、耐熱性の高い金属材料の表面を、セラミック粉末などでコーティングした絶縁膜層を形成することで、絶縁部材とすることも\*

\*できる他、絶縁性の高い金属酸化物を用いることも可能である。

#### 【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、これに限定されるものではない。得られた高温用n型熱電変換素子の評価方法は下記のとおりである。

【0032】ゼーベック係数および電気伝導率サンプルを角棒状に切断し、表面研磨した後に、熱電能測定装置（真空理工製ZEM-1S）を用いて測定した。

10

#### 【0033】〔高温用n型熱電変換素子〕

##### 実施例1～4

原料にはアルミニウムを1.4モル%ドープした酸化亜鉛粉（ハクスイテック社製、平均粒径200nm）を用いた。放電プラズマ焼結装置を用いて真空雰囲気中1000℃で0.1分（実施例1）、1000℃で3分（実施例2）、1100℃で1分間（実施例3）、700℃で3分（実施例4）焼結した。得られた熱電変換素子の特性に関して800℃での測定結果を表1に示した。

20 【0034】実施例5

アルミニウムを1.4モル%ドープした酸化亜鉛粉を8MPaの圧力で一軸プレスして、φ20のペレットを仮成形し、さらに38MPaの圧力で等方静水圧成形を行い、目的のペレットを得た。このペレットを、電気炉を用いて大気中1400℃で5分間焼結した。得られた熱電変換素子の特性に関して800℃での測定結果を表1に示した。

#### 【0035】比較例1

酸化亜鉛、アルミナをZn:A1が98:2（モル比）になるように所定量秤量し、ボールミルで24時間乾式混合した。混合後、混合粉を8MPaの圧力で一軸プレスして、φ20のペレットを仮成形し、さらに38MPaの圧力で等方静水圧成形を行い、目的のペレットを得た。このペレットを、電気炉を用いて大気中1400℃で10時間焼結した。得られた熱電変換素子の特性に関して800℃での測定結果を表1に示した。

#### 【0036】

##### 【表1】

	製造条件			熱電変換素子性能		
	焼結炉	焼結温度(℃)	焼結時間(min)	ゼーベック係数(V/K)	電気電導率(S/cm)	出力因子(W/cmK <sup>2</sup> )
実施例1	放電プラズマ焼結装置	1000	0.1	-8.979E-5	9.040E+2	7.288E-6
実施例2	放電プラズマ焼結装置	1000	3	-8.254E-5	1.140E+3	7.763E-6
実施例3	放電プラズマ焼結装置	1100	1	-8.389E-5	1.044E+3	7.345E-6
実施例4	放電プラズマ焼結装置	700	3	-9.704E-5	4.155E+2	3.913E-6
実施例5	電気炉	1400	5	-1.415E-4	3.308E+2	6.621E-6
比較例1	電気炉	1400	600	-1.307E-4	1.954E+2	3.347E-6

【0037】〔高温用熱電変換モジュール〕アルミニウムを1.4モル%ドープした酸化亜鉛粉末（平均粒径2

00nm）を、放電プラズマ焼結装置を用いて真空雰囲気中1000℃で3分焼結し、n型熱電変換素子を得

た。また、酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化クロムおよび酸化コバルトをCr/La = 1、Sr/La = 0.11、Co/Cr = 0.11 (モル比) になるように秤量し、ポールミルにより24時間乾式混合後、大気中1200°Cで2時間か焼した後、再度ポールミルで24時間乾式混合した。混合後、混合粉を8 MPaの圧力で一軸プレスにより成形した後、さらに38 MPaの圧力で等方静水圧成形を行い、ペレットを形成した。これを電気炉を用いて大気中1600°Cにて10時間かけて焼結し、p型熱電変換素子を得た。得られたn型熱電変換素子およびp型熱電変換素子を、それぞれ高さ10mm、縦10mm、横10mmの立方体形に切断した。電極材としてSUS304を用い、電極材が素子と接合する面に、また、切断後の素子が電極と接合する面に、それぞれPtペーストを塗布した。図3(a)に示すように、電極を介して接合されたn型熱電変換素子、p型熱電変換素子および電極からなる熱電素子対を、窒化アルミニウム製の絶縁部材の上に、8対(4×4)配設した。さらに図3(b)に示すように窒化アルミニウム製の絶縁部材を上部から重ね合わせ、上下絶縁部材をビスにより固定した。固定後、1200°Cで1時間加熱することにより熱電変換モジュールを得た。図4に示すように、この熱電変換モジュールを高温熱源8および冷却源9の間に配設した。高温熱源温度は最大1273Kであり、冷却源は空気によって行った。モジュール配設後、熱源昇温を開始し、高温熱源温度1273Kにおいて、モジュール開放電圧V = 237mV (熱源-冷却源温度差約226K) を得ることができ、高温域条件下において安定した出力を得ることができた。

## 【0038】

【発明の効果】本発明は熱発電に使用する熱電変換素子を作成するための半導体セラミック材料及び用途に関するものであって、原料に予め不純物をドープした金属酸化物粉を用いた高温用n型熱電変換素子材料は、各原料

粉を混合後、成形・焼結して得られた熱電変換素子に比べて高い電気伝導率を有することが明らかとなり、効果的に熱を電気エネルギーに変換し得る効果を奏するものである。

【0039】また、上記n型熱電変換素子をp型熱電変換素子と電極を介して電気的に直列に接合した、1対もしくは複数個の熱電変換素子対によって構成された熱電変換モジュールは、金属酸化物を材料とする熱電変換素子により構成されていることから、高温域において安定

10 した出力を得ることができ、しかも、構成素子の電気伝導率が高いので、効果的に熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能である効果を奏するものである。また、この熱電変換モジュールをさらに複数個電気的に直列に接合することで、さらに大きな出力を得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高温用熱電変換モジュールの実施の形態の一例を示す、モジュールの側面図である。

【図2】同上のモジュールにおいて、モジュール両端面20 に絶縁部材を配設したモジュールの側面図である。

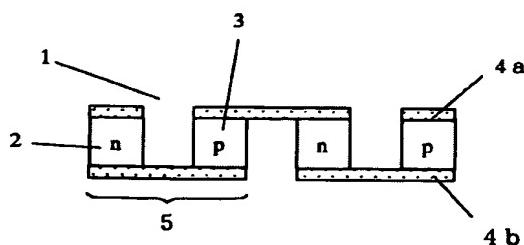
【図3】本発明の実施例における高温用熱電変換モジュールの構成を示す斜視図である。

【図4】本発明の実施例における、モジュールの配置図である。

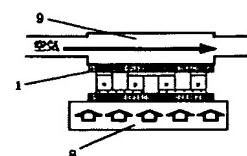
## 【符号の説明】

- 1 热電変換モジュール
- 2 n型熱電変換素子
- 3 p型熱電変換素子
- 4 a、4 b 電極
- 5 热電変換素子対
- 6、7 絶縁部材
- 8 高温熱源
- 9 冷却源

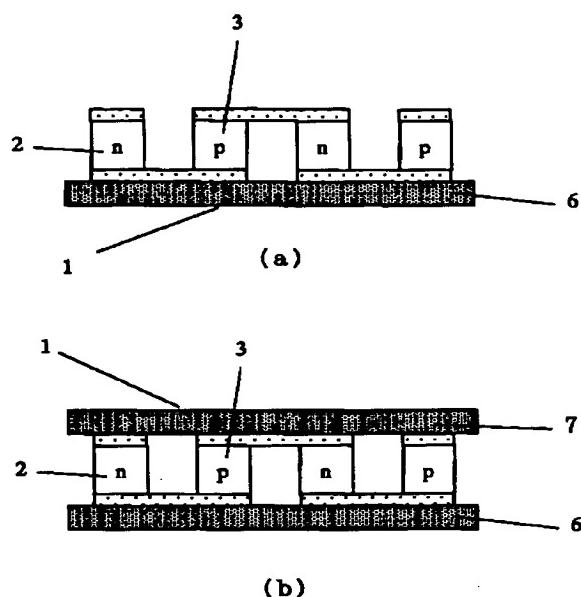
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

